

none none none

© EPODOC / EPO

PN - JP60104106 A 19850608
 PD - 1985-06-08
 PR - JP19830211510 19831109
 OPD - 1983-11-09
 TI - PRODUCTION OF CROSSLINKED ACRYLAMIDE POLYMER CONTAINING SULFONIC ACID GROUP
 IN - OSADA YOSHIHITO; KONDOU YOSHIKAZU; NISHINO AKIRA; YAMAMOTO TOSHIHIRO
 PA - KANEBO LTD; KANEBO GOSEN KK
 IC - C08F2/00 ; C08F2/52 ; C08F20/58

© WPI / DERWENT

TI - Crosslinked sulphonated acrylamide] polymers prodn. - includes ionised gas plasma-treating 2-acrylamide- 2-methyl propane sulphonic acid (salt), mixing with other monomer(s) and polymerising
 PR - JP19830211510 19831109
 PN - JP60104106 A 19850608 DW 198529 005pp
 PA - (KANB) KANEBO GOSEN KK
 - (KANE) KANEBO LTD
 IC - C08F2/52 ; C08F20/58
 AB - J60104106 Prod. of crosslinked, SOH3-contg. acrylamide polymers, comprises subjecting at least one solid monomer (I) selected from 2-acrylamido- 2-methylpropanesulphonic acid and its salts to ionised gas plasma mixing resultant, in the absence of ionised gas plasma, with aq. solvent, crosslinkable monomer (II) and, opt. a third monomer (III) copolymerisable with monomer (I); and post-polymerising the resulting mixt.
 - Specifically (I) is exposed, under a vacuum of 10 power microns -4 to 10 power microns-1 Torr, to 200W glow discharge plasma for 1 to 3600 seconds. Pref. (II) is 2-hydroxyalkyl acrylate, 2-hydroxyalkyl methacrylate, glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, methylolacrylamide or methylolmethacrylamide. A suitable amt. of crosslinkable monomer (II) is less than 1 wt.%, esp. less than 0.1 wt.%. (0)
 OPD - 1983-11-09
 AN - 1985-174982 [29]

© PAJ / JPO

PN - JP60104106 A 19850608
 PD - 1985-06-08
 AP - JP19830211510 19831109
 IN - OSADA YOSHIHITO; others: 03
 PA - KANEBO KK; others: 01
 TI - PRODUCTION OF CROSSLINKED ACRYLAMIDE POLYMER CONTAINING SULFONIC ACID GROUP
 AB - PURPOSE: To produce the titled polymer having high water-absorption and free of impurities, in high efficiency, by mixing 2-acrylamido- 2-methylpropanesulfonic acid (salt) irradiated with ionized gas plasma, a crosslinking monomer, etc. with an aqueous medium, and polymerizing the mixture.
 - CONSTITUTION: The objective polymer can be produced by mixing (A) one or more monomers selected from 2-acrylamido- 2-methylpropanesulfonic acid irradiated with ionized gas plasma (preferably to 40-100W for 10-60sec) and its salt (preferably ammonium salt or alkali metal salt) with (B) a crosslinking monomer (preferably N,N'-methylenebisacrylamide, etc.) and if necessary (C) a monomer copolymerizable with the component A (preferably acrylamide, etc.), and polymerizing the mixture.
 - USE: Carrier for liquid chromatography, contact lens, etc.

none

none

BEST AVAILABLE COPY none

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭60-104106

⑫ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和60年(1985)6月8日
 C 08 F 20/58 7308-4J
 2/52 7102-4J
 // C 08 F 2/00 7102-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 スルホン酸基含有アクリルアミド系架橋重合体の製造方法

⑮ 特 願 昭58-211510

⑯ 出 願 昭58(1983)11月9日

⑰ 発 明 者	長 田 義 仁	水戸市堀町1147-94
⑰ 発 明 者	近 藤 義 和	防府市錦紡町6-8-406
⑰ 発 明 者	西 野 明	防府市錦紡町6-6-203
⑰ 発 明 者	山 本 俊 博	防府市錦紡町5-2-14
⑰ 出 願 人	錦 紡 株 式 会 社	東京都墨田区墨田5丁目17番4号
⑰ 出 願 人	カネボウ合繊株式会社	大阪市北区梅田1丁目2番2号

引 細 則

1. 発明の名称

スルホン酸基含有アクリルアミド系架橋重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、及びその塩から選ばれた少なくとも一種の単量体(Ⅰ)にイオン化剤スチラジマを照射した後、該スチラジマの不存在下で単量体(Ⅰ)と架橋性単量体(Ⅱ)と、又は単量体(Ⅰ)及び(Ⅱ)と単量体(Ⅲ)と共混溶液を単量体(Ⅳ)と、水性媒体とを混合し、射出する事の特許とするスルホン酸基含有アクリルアミド系架橋重合体の製造方法。
- (2) 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の塩がアンモニウム塩、又はアルカリ金属塩である特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (3) イオン化剤スチラジマが10⁻²~10⁻¹モールの濃度で溶解、70~200リットルで1~3600秒間照射して得られるものである特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (4) 単量体(Ⅰ)が少なくとも5重量%で、単量体(Ⅱ)及び(Ⅲ)の総量が60~95重量%である特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (5) 架橋性単量体(Ⅱ)が全単量体中の1重量%以下である特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (6) 架橋性単量体(Ⅱ)がジビニル化合物、2-ビニロキシアルキルアクリレート、フービドキシアルキルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、メタロート、アクリルアミド、又はメタロートメタクリルアミドである特許請求の範囲第5項記載の方法。
- (7) 単量体(Ⅳ)が水性である特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (8) 水性媒体が水である特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (9) 水性媒体中の単量体濃度が60~90重量%で重合を行う特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (10) 水性媒体中の単量体濃度が5~80重量%で重合を行う特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (11) 水性媒体中の単量体濃度が10~70重量%

特開昭60-104106(2)

て排水を行う特許請求の範囲第1項記載の方法。

(12) 排水性を格々1日で行う特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の発明の概要

本発明は多量の水を吸収する能力を有するスルホン基含有アクリルアミド系架橋重合体の製造方法に関するものである。

従来生薬用品、使い捨ておむつなど不織布、紙、パルプ、スポンジ状物など物理的又は構造的に吸水する材料が使用されてきたが、これらの吸水材料はその吸水能力が低く上記用途でも必ずしも満足されるものではなかった。

近年、上記用途に加え医療、食品工業あるいは農薬分野の用途にもすぐれた吸水能力を有する材料の採用が進み、特に水溶性でかつ吸水能力が優れた吸水能力を有する高分子材料が各種のノンブランチ架橋体クロマトグラフィー担体などの分離担体材料、微生物や植物の培養、コンタクトレンズや適合部材等々広範囲に用いられる吸水材料や保水材料を必要

とする種々の用途が開けてきた。

このような用途に対する吸水材料が多量に要求されている。例えばポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、スルホン化ポリスチレン等を架橋せしめたもの、ホリアクリルアミドをメチレンビスアクリルアミドの如きジビニル化合物で架橋せしめたもの、カルボキシル基担体やアクリル酸アクリロニトリルをグラフトさせたもののけん化物等の天然あるいは合成ポリマー物質を用いた吸水材料が提案されている。しかしこれらの材料のうちアクリルアミド系架橋重合体のけん化物のけん化物を除けばその吸水能力は小さく吸水材料としては満足しうるものではなく、また比較的弱吸水能力を有するアクリロニトリルグラフト重合体のけん化物の場合においても、その架橋力低減種々の改良が加えられているが、工製が煩雑であつたり長時間に亘って含水状態を保持して人の成分が腐敗したりゲル崩壊が促進されるなど実用性に問題を残している。またアクリル酸やメタクリル酸のアルカリ金属塩やアクリル

アミドなどの水溶性単量体をメチレンビスアクリルアミドやポリスチレンオキサイドやアクリレートなどの架橋剤を少量添加して第二セリウム塩、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル、過硫酸アンモニウムなどのラジカル重合剤、過硫酸カリウムとアニリン、過硫酸アンモニウムとモノエチルノールアミンなどのレドックス系重合剤を用いて懸濁重合又は乳化重合、あるいは溶液重合して数十倍から数百倍の吸水能力を得る方法も提案されている。しかしかかる方法においては吸水性能向上にラジカル重合剤、懸濁剤、乳化剤、溶媒などがどうしても残存し、それが丸めたり着色したり、析出したり、耐酸性、耐薬品性、耐熱性の点でも好ましくないばかりか、用途によっては吸水能力が不十分である。

一方、本発明者は各種ビニル単量体をアゾビス系重合剤を用いることにより従来よりも比較して分子鎖が格段に大きい直鎖状の水溶性重合体を得る方法を確立した。その単量体として2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を用

いて弱吸水性重合体を得、これを特開昭57-49466号に開示している。その後、本発明者はその技術をより工業的に有効にするべく種々検討した。この中で弱性モノマーでイオン化ガンプラズマを照射し粘性を生じさせた後、水系系重合剤で単量体水溶性を加えると瞬間的に重合を開始する現象を見出し、組織研究の結果本発明を完成したのである。

本発明の目的とするところは全く新しい単量体を提供するにあり、又他の目的は洗剤的の不純物を含みせず、吸水能力が極めて大きいスルホン基含有アクリルアミド系架橋重合体と従来の比較安価に製造する方法を提供することにある。

本発明方法は、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、及びその塩から選ばれる少なくとも一種の単量体(II)でイオン化ガンプラズマを照射した後、水相系重合剤の存在下で単量体(II)と架橋性単量体(III)と、又は単量体(II)及び(III)と単量体(II)と共重合可能な単量体(IV)と、水性媒質とを混合し、後重合する事特徴とする。

特開昭60-104106 (3)

本発明で用いるプラズマはいわゆる低温プラズマを指し、がイオン化ガスプラズマの生成はかかるプラズマを生成するための公知方法のいずれによっても行なうことができる。例えば、J. R. ホラハン (Hollahan) と A. T. ベル (Bell) 版「プラズマ化学の応用技術」、ライリー、マコーレーク 1974 および M. シェン (Shen) 版「反応体のプラズマ化学メカニズム」、ニューヨーク、1976 に記載されている。即ち結晶性無機物に適用され充平行板電極の間でモノマーを真空下に入れ、真空室の外部又は内部のいずれかの平行板を用いてプラズマを生成させることが出来る。また外部誘導コイルによって電場をつくらせ、イオン化ガスのプラズマを発生させてもよく、また反動に何種した電極に電圧をかけた電極真空室に入れてプラズマを生成させてもよい。

単量体(I)は通常で固体であり、その固体を重量 10⁻¹~10⁻¹ ールの真空下で脱気した後、上述したイオン化ガスプラズマを照射させる。イオン化ガスプラズマは通常 20~200 ソット、好ましくは 40~100 ソットにてグロー放電させ、単量体(I)への照射は通常 1~3600 秒、好ましくは 10~60 秒という短時間照射を行う。プラズマ照射時単量体(I)の割合は殆んど平じていたとしても 10% 程度の差がある。プラズマ照射を行った後、プラズマの不存在下で単量体(I)と無活性単量体(II)と、又は単量体(I)及び(II)と単量体(III)とを混合可能な単量体(III)と、水性媒体とを混合し溶解させる。プラズマ照射により単量体(I)に生成した官能基の価数は不明であるが、固体状態の混合物を開始する事がなく、しかしその価数は低減されてあり、水性媒体と混合し溶解する事によって始めて溶解力強度で混合を開始する。混合の開始は突然、増加及び他の現象により検出出来る。

本発明で適用される単量体(I)は 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、又はそのアセナウム塩、又はそのアルカリ金属塩の中から選ばれた 1 種或いは 2 種以上用いてもよい。目的と性能により適宜選択できる。

本発明による混合は単量体(I)が存在する系において、好ましくは 0.1 重量%以下、更に好ましくは 0.05 重量%以下、特に好ましくは 0.001~0.02 重量%、最も好ましくは 0.01 重量%以下である。

いて良好に混むが、好ましくは単量体(I)が少くとも 5 重量%で、単量体(II)及び(III)の総量か 95 重量%であれば良好な混合強度と十分な吸水性能が達成される。

本発明で適用される無活性単量体(II)としてジビニルベンゼン、*n*、*n*-メチレンビスアクリルアミド、ジアクリルアミン、ジアクリルメタクリルアミド、ジメタレングリコールジメタクリレート、ポリエタレングリコールジメタクリレート等のジビニル化合物、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシペンチルアクリレート、グリセニルアクリレート、グリセニルメタクリレート、メチルローラアクリルアミド又はメチルローラメタクリルアミドなどが挙げられるが、これらに限定されることは無い。無活性成分として β 、 β -メチレンビスアクリルアミド、ジアクリルメタクリルアミド、メチルローラアクリルアミド等が好適である。

本発明で適用される無活性単量体(III)は通常 1 重

量%以下、好ましくは 0.1 重量%以下、更に好ましくは 0.05 重量%以下、特に好ましくは 0.001~0.02 重量%、最も好ましくは 0.01 重量%以下である。

一般に無活性成分が多くあると吸水倍率は低く傾向にあり、高吸水倍率を得たい場合は無活性成分を減らしていくことが多いが一般の混合開始方法、例えばラジカル重合開始剤や紫外線を用いた乳化混合、融解混合、又は溶液混合などでは得られた樹脂の分子鎖が低いため無活性成分を 0.1 重量%以下にすると可溶化したり、水膨潤状態で形が潰れを起したりベトツク現象がみられる。しかし本発明の樹脂は超高分子量であるため無活性成分が 0.1 重量%以下、例えば 0.0101 重量%であっても水膨潤状態でも形が潰れずベトツクはみられない。

本発明において単量体(I)と非混合可能なビニル単量体(II)としてジメチル重合可能なモノでありはよく特に限定されない。

一般にアクリロニトリル、アクリル酸エチル、

特開昭60-104106(4)

メタクリル酸メチル、スチレン、塩化ビニル、塩化ビニルマン、酢酸ビニル、アクリルアミド、メタクリルアミド、 α -ビニルピロリドン、アクリル酸、メタクリル酸、 β -メタレンスルホン酸、 β -ニルスルホン酸、 γ -メタアクリロイルオキシエチルスルホン酸、 δ -メタアクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホン酸、アリルスルホン酸、ノタリルスルホン酸等の酸性モノマー、及びこれらの酸のアニモニウム塩及びアルカリ金属塩；2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、2-ジエチルアミノエチルメタクリレート、2-ジプロピルアミノエチルメタクリレート、2-ジブチルアミノエチルメタクリレート、2-ジペンチルアミノエチルメタクリレート、2-ビニルピリジン及び4-ビニルピリジンの塩基性モノマー、及びこれらの塩酸、硝酸、シマール酸、ジエチル酸、又は塩化エチルのイ塩化物などが挙げられる。

ニル性単体として、水性であるのが好ましく、更に好ましくはアクリルアミド、メタクリルアミド、 α -ビニルピロリドン、アクリル

酸、メタクリル酸、 β -メタレンスルホン酸、 β -ニルスルホン酸、 γ -メタアクリロイルオキシエチルスルホン酸、 δ -メタアクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、並びにこれらのアニモニウム塩、及びアルカリ金属塩、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、2-ジエチルアミノエチルメタクリレート、及びジプロピルアミノエチルメタクリレート、2-ジブチルアミノエチルメタクリレート、2-ビニルピリジン及び4-ビニルピリジン及びこれらの塩酸、硝酸、シマール酸、ジエチル酸又は塩化エチルのイ塩化物等である。

単体(II)及び(III)又はそれらの混合物及び(II)及び(III)と混合する水性媒体としては水又は水とメタノール、エタノールなどのアルコール類、アセトンなどのケトン類などとの混合物が挙げられる。媒体は不揮発性であるが混合速度、分子量の点で水単独の方が好ましい。水性媒体中のモノマー濃度としては通常約4-90重量%、好ましくは5-80重量%、更に

好ましくは10-70重量%である。モノマー濃度が大きい場合は収率が大きい、混合物が非常に粘りとなり扱いにくく、 α -モノマー濃度が小さい場合は効率的でない。媒体としてシマールメタクリレートなどの有機溶媒も使用できるが、一般に収率が低く特別に必要を要する場合を除いて水性媒体の方が好ましい。水性媒体の配合はブレンを照射直接でもよいし、又は照射した後そのまゝしばらく放置した後でもよい。本発明者はブレン照射後1日時間放置した後、水を添加しても極めて良好な重合性を示す事を見出している。又、ブレン照射後放置する場合に真空中におくのが最もよいが、密閉、フルゴン等の不活性気体中でもよいし、又、放置時間が短ければ真空中でも十分重合性は保存されている。

重合後の縮度及び時間は使用する単体の種類によって異なるが、通常縮度は約1.00であり、時間は1-2時間十分である。単体の種類によって異なるが、熱重合を施した分子のポリマーが生成してくる点があるのを注意す

要する。

本発明方法で得られたスルホン酸塩を含有するアクリルアミド系架橋重合体中には単体成分以外は何れも含まないことが、他の重合方法と異なる大きな特徴である。

他の重合方法ではフッ素開始剤・終止剤・乳化剤などが存在しやすく完全に除去することは難しいが、本発明方法ではこれらの添加剤を使用しないためにそれら不純物成分を含有しない。

本発明方法で得られたスルホン酸含有アクリルアミド系架橋重合体は超分子鎖であり、そのために吸水ゲルとして良好な性能を示し、しかも何の不純物をも含まないものである。又、重合速度が大きく、かつ使用原材料及びエネルギーが少なくすむという顕著的な方法である。

以下本発明を実施例にて詳細に説明する。尚、混合物の脱水係率は、混合物を過剰のイオン交換水中へ1日浸漬し十分脱水させた後1日メタノールのスクリーンにて処理して、脱水後のゲルの重量(%)と、そのゲルを乾燥状態まで乾かした

特開昭60-104106(5)

カ時の乾燥重量(%)を測定し、式より求めた。

$$\text{吸水倍率} = (w - w_0) / w_0$$

実施例 1

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 1.0g を 2.0 容量のアンフルに入れ、10⁻¹ トールで脱気させたメコインターナショナル(株)製 P-10-2 の高周波発生器に連結した一對の外部平行電極間に投入し、1.00V の電圧で 60 秒間グロー放電プラズマを発生させた。

プラズマ照射後、ガラスの存在下でアンフルへ、第 1 表に示す量の H、N-メチレンビスアクリルアミドをあらかじめ溶解した水溶液 1.0g を加え、よく内容物を混合し溶解させアンフルを封管した。封管後 5 日での恒量状態まで、2 時間毎に重を取った。

アンフルを開管し内容物を取り出した後、重合率及び吸水倍率を測定した。結果を第 1 表に示す。

第 1 表

Exp. No.	H, N-メチレン ビスアクリルア ミド (重量%)	重合率 (%)	吸水倍率	含水ゲル の性状	備 考
1	0	100	—	溶解	比較例
2	0.0101	—	2270	不溶性	本発明例
3	0.01	—	917	—	—
4	0.01	—	217	—	—
5	0.1	—	205	—	—
6	1.0	—	102	—	—

実施例 2

第 2 表に示す量の 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (1) を 2.0 容量のアンフルに入れ、実施例 1 と同じ方法でガラスの存在下でアンフルへ、第 2 表に示す量のアクリル酸 (II) 及び H、N-メチレンビスアクリルアミド (III) 0.01 重量部をあらかじめ溶解した水溶液 1.0g を加え、よく内容物を混合し、溶解させアンフルを封管した。封管後は実施例 1 と同じ方法で恒量を行い、アンフル

を開管し内容物を取り出した後、重合率及び吸水倍率を測定した。結果を第 2 表に示す。

第 2 表

Exp. No.	アクリル酸 (II)		重合率 (%)	吸水倍率	含水ゲル の性状	備 考
	1	II				
7	9.5	0.1	100	501	不溶性	本発明例
8	9.5	0.5	—	405	—	—
9	9.0	1.0	—	505	—	—
10	8.0	2.0	—	520	—	—
11	5.0	5.0	—	515	—	—
12	2.0	8.0	—	287	—	—
13	1.0	9.0	—	229	—	—
14	0.5	9.5	—	150	—	—